

Self-crosslinking paint binders and process for the manufacture

Patent Number: ☐ US4711937
Publication date: 1987-12-08
Inventor(s): PAAR WILLIBALD (AT)
Applicant(s): VIANOVA KUNSTHARZ AG (AT)
Requested Patent: ☐ EP0227975, B1
Application Number: US19860942829 19861217
Priority Number(s): AT19850003695 19851220
IPC Classification:
EC Classification: C08G18/54C, C08G18/80H, C08G18/84, C08G59/42N6, C09D5/44D, C08L63/00
Equivalents: AT369585, ☐ AT383821B, CA1278136, DE3666452D, ☐ JP62164772,
☐ US4801661

Abstract

Self-crosslinking paint binders, particularly for the formulation of water-dilutable, cathodically depositable paints (CED-paints), are obtained through reaction of formaldehyde with the reaction product of aminoalkylation products of phenols carrying at least one NH-group and semi-blocked diisocyanates and their subsequent reaction with epoxy compounds. The binders, when cathodically deposited, cure rapidly at low stoving temperatures to provide hard, solvent-resistant coatings.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 88116900.1

⑤① Int. Cl.⁴: **C 09 D 5/44, C 08 G 14/06,**
C 08 G 18/54

⑳ Anmeldetag: 04.12.86

③① Priorität: 20.12.85 AT 3695/85

⑦① Anmelder: **Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft,**
A-8402 Wernsdorf (AT)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.07.87
Patentblatt 87/28

⑦② Erfinder: **Paar, Willibald, Dr., Richard Wagnerasse 46,**
A-8010 Graz (AT)

④④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE ES FR GB IT LI NL**
SE

⑦④ Vertreter: **Pitter, Robert, Dr. et al, Vianova Kunstharz**
Aktiengesellschaft Postfach 191, A-8011 Graz (AT)

④⑤ **Verfahren zur Herstellung von selbstvernetzenden KETL-Bindemitteln.**

④⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von selbstvernetzenden Lackbindemitteln, welche insbesondere zur Formulierung von wasserverdünnbaren, kathodisch abscheidbaren Lacken geeignet sind (KET-Lacke).

Die Bindemittel werden durch Umsetzung von Reaktionsprodukten von NH-Gruppen aufweisenden Aminoalkylierungsprodukten von Phenolen und halbblockierten Diisocyanaten mit Formaldehyd und anschließend mit Epoxidverbindungen erhalten.

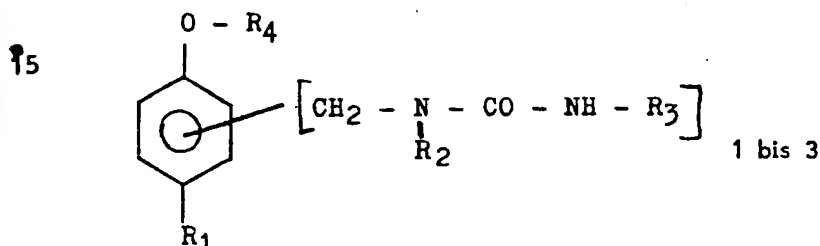
EP 0 227 975 A1

ACTORUM AG

1 Verfahren zur Herstellung von selbstvernetzenden KETL- Bindemitteln

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
5 von selbstvernetzenden Lackbindemitteln, welche insbesondere zur Formulierung von wasserverdünnbaren, kathodisch abscheidbaren Lacken geeignet sind (KET-Lacke).

In einer nicht zum Stand der Technik gehörenden Patent-
10 anmeldung (A 2157/85-2700) sind Epoxidharz-Phenol-Reaktionsprodukte beschrieben, für welche folgende Struktur angenommen wird:



wobei R₁ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest oder einen entsprechenden Phenolrest, welcher gegebenenfalls ebenfalls
25 1 oder 2 [CH₂ - N(R₂) - CO - NH - R₃] -Reste aufweist

R₂ den Rest einer eine primäre Aminogruppe aufweisenden Verbindung, welche im Sinne einer Aminoalkylierung mit einem Phenol reagiert worden war, -CO-NH-R₃ den Rest
30 eines in üblicher Weise halbblockierten Diisocyanates und

R₄ den Rest einer mit einer phenolischen Hydroxylgruppe reagierten Epoxidverbindung darstellt.

35

1 Es wurde nun gefunden, daß man die Eigenschaften dieser
Bindemittel, insbesondere ihre Vernetzungsaktivität,
die Löslichkeit ihrer partiellen Protonierungsprodukte,
sowie den Schichtaufbau bei der elektrischen Abscheidung
5 weiter verbessern kann, wenn man die Harze vor der
Umsetzung der phenolischen Hydroxylgruppen mit Formalde-
hyd umsetzt. Es hat sich dabei gezeigt, daß diese
Zwischenprodukte nicht nur an den reaktiven Stellen des
Phenolkörpers, sondern auch an der durch die Umsetzung
10 mit dem halbblockierten Diisocyanat entstandenen
Harnstoffgruppierung Formaldehyd anlagern.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß ein Verfah-
ren zur Herstellung von wasserverdünnbaren selbstver-
15 netzenden Lackbindemitteln auf Basis von Epoxidharz-Phe-
nol-Reaktionsprodukten, welches dadurch gekennzeichnet
ist, daß man Umsetzungsprodukte von halbblockierten
Diisocyanaten und mindestens eine NH-Gruppe aufweisenden
Aminoalkylierungsprodukten von Phenolen bei 50 bis 90°C
20 mit Formaldehyd und anschließend mit Monoepoxidverbin-
dungen und/oder mit gegebenenfalls durch Mono- oder
Polycarboxylverbindungen teilweise defunktionalisierten
Di- und/oder Polyepoxidverbindungen umsetzt, wobei die
maximal eingesetzte Menge an Formaldehyd der Zahl der
25 formaldehydreaktiven Stellen des Phenols bzw. der
Harnstoffgruppierungen entspricht, maximal eine der
Summe der phenolischen Hydroxylgruppen und der durch
die Formaldehydreaktion entstandenen Methylolgruppen
äquivalente Menge an Epoxydgruppen zum Einsatz kommt und
30 der Anteil an basischen Gruppierungen, vorzugsweise
tertiären Aminogruppen einer Aminzahl von mindestens
30 mg KOH/g entspricht.

1 Di Erfindung betrifft darüber hinaus auch die nach
diesem Verfahren hergestellten Produkte sowie die
Verwendung der Bindemittel in Lacken, vorzugsweise von
Lacken für die kathodische Abscheidung.

5 Die Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren
geeigneten Aminoalkylierungsprodukte von Phenolen
erfolgt nach den üblichen literaturbekannten Methoden
(HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Band
10 XI/1 (1957)).

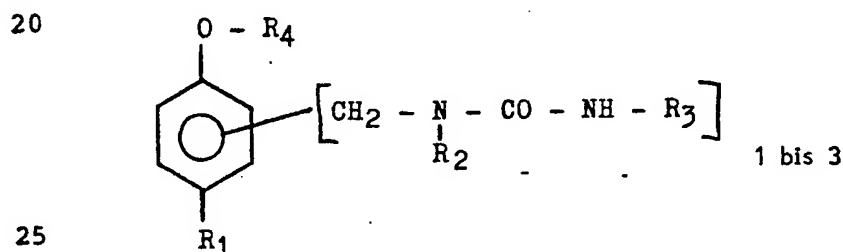
Als Phenole werden dabei Phenol oder substituierte
Phenole, wie Monoalkylphenole, vorzugsweise solche,
deren Alkylrest mindestens 4 C-Atome aufweist, eingesetzt.
15 Vertreter dieser Gruppe sind die o- bzw. p-Butylphenole
und ihre höheren Homologen. Ebenso können auch Arylphe-
nole, wie Phenylphenol oder Aralkylphenole, wie Bisphenol
A eingesetzt werden.

20 Die Phenole werden mit äquimolaren Mengen eines primären
Monoalkylamins, wie Butylamin oder seine Isomeren und
Homologen und/oder eines primären Alkanolamins wie
Monoethanolamin oder dessen Homologe und/oder eines
primär-tertiären Alkyldiamins, z. B. einem Dialkylamino-
25 alkylamin, wie Dimethylaminoethylamin oder Diethylamino-
propylamin und äquimolaren Mengen Formaldehyd umgesetzt.

In der bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Aminoal-
kylierung in der Weise, daß man die Komponenten in
30 Gegenwart eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden
Lösemittels, wie Toluol oder einem entsprechenden
Benzinkohlenwasserstoff, unter Berücksichtigung einer
eventuellen Exothermie auf die für die azeotrope
Entfernung des Reaktionswassers notwendige Temperatur
35 erwärmt.

- 1 Nach Abtrennung der berechneten Wassermenge wird das Kreislaufmittel unter Vakuum entfernt und das Reaktionsprodukt in einem aprotischen Lösemittel gelöst.
- 5 Das so erhaltene Reaktionsprodukt, welches pro Molekül durchschnittlich mindestens eine sekundäre Aminogruppe aufweist, wird in der nächsten Stufe bei 30 bis 50°C mit einem halblockierten Diisocyanat umgesetzt, wobei für jede NH-Gruppe 1 Mol der Isocyanatverbindung zum
- 10 Einsatz kommt. Durch die Umsetzung der NH-Gruppen mit den halblockierten Diisocyanaten werden die erwünschten Harnstoffgruppierungen gebildet. Gegebenenfalls vorhandene Hydroxylgruppen werden dabei aufgrund der bevorzugten Reaktion zwischen NH- und NCO-Gruppen nur in
- 15 vernachlässigbarem Umfang in die Reaktion einbezogen.

Für die Produkte kann im wesentlichen folgende Struktur angenommen werden.



wobei R₁ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest oder einen entsprechenden Phenolrest, welcher gegebenenfalls ebenfalls

30 1 oder 2 $\left[\text{CH}_2 - \text{N}(\text{R}_2) - \text{CO} - \text{NH} - \text{R}_3 \right]$ -Reste aufweist

R₂ den Rest einer eine primäre Aminogruppe aufweisenden Verbindung, welche im Sinne einer Aminoalkylierung mit einem Phenol reagiert worden war, -CO-NH-R₃ den Rest

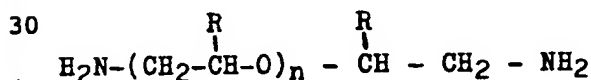
35

- 1 eines in üblicher Weise halbblockierten
Diisocyanates und
R₄ den Rest einer mit einer phenolischen
Hydroxylgruppe reagierten Epoxidverbindung
5 darstellt.

Die halbblockierten Diisocyanate werden in bekannter
Weise hergestellt, wobei vorzugsweise solche Diisocya-
te, deren NCO-Gruppen verschiedene Reaktivität aufweisen,
10 wie Toluylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat,
verwendet werden.

Als Blockierungsmittel dienen bevorzugt aliphatische
Monoalkohole, welche - gegebenenfalls in Gegenwart der
15 üblichen Katalysatoren - unter den Einbrennbedingungen
abgespalten werden. Andere Blockierungsmittel sind
beispielsweise Phenole, Oxime, Amine, ungesättigte
Alkohole, Caprolactam, etc.

20 Gegebenenfalls kann die Aminoalkylierung auch mit
di-primären Aminen erfolgen. Als diprimäre Amine werden
neben den Alkylendiaminen, also dem Ethylendiamin und
seinen Homologen auch Diamine eingesetzt, welche eine
durch Ethergruppen oder Aminogruppen unterbrochene
25 Kohlenstoffkette aufweisen. Beispiele für brauchbare
Verbindungen dieser Art sind das 4,7-Dioxadecan-1,10-dia-
min, das 7-Methyl-4,10-dioxatri-decan-1,13-diamin oder
Polyoxyalkylendiamine der Formel



wobei R = H oder CH₃ und n = 1 - 30 sein kann.

35

1 Geg benenfalls können auch Amine vom Typ des Diethylen-
oder Dipropylentriamins bzw. des Polyoxypropylentriamins
oder N,N'-Bis-(3-amino-propyl)-ethylen-diamins eingesetzt
werden.

5

Bei Verwendung höherfunktioneller Amine ist naturgemäß
im weiteren Verlauf der Umsetzungen die Auswahl der
Komponenten und der Reaktionsbedingungen besonders
sorgfältig zu wählen, um eine Gelierung des Ansatzes zu
10 vermeiden. Insbesondere ist bei Verwendung von höherfunk-
tionellen Aminen die Menge des halbblockierten Diisocya-
nates in der Stufe (2) auf die Zahl der NH-Funktionen
abzustimmen.

15 Die so erhaltenen Produkte weisen sowohl an den phenoli-
schen Strukturelementen, wie auch an den Harnstoffgrup-
pierungen aktive Wasserstoffatome auf, welche mit
Formaldehyd unter Ausbildung von Methylolgruppen
reagieren.

20

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden 20 bis 100 %
dieser Wasserstoffatome mit Formaldehyd umgesetzt. Dazu
werden die Vorprodukte, gegebenenfalls in Gegenwart
geeigneter Lösemittel, wie Diethylenglykoldialkylether
25 Ethylenglykolmonoalkylether oder Alkoxypropanole
bei 65 bis 80°C reagiert, wobei der Formaldehyd vorteil-
hafterweise als Paraformaldehyd zum Einsatz gelangt.
Die Reaktion wird so lange fortgeführt, bis der Gehalt
an freiem Formaldehyd einen konstanten Wert erreicht
30 hat.

In der letzten Stufe werden die Reaktionsprodukte mit
Epoxidverbindungen unter Bildung von Phenoledthern
umgesetzt. Als Epoxidverbindungen werden dabei vorzugs-
35 weise Diepoxidharze auf Basis von Bisphenol A oder

- 1 Polypropylenglykol verwendet. Ant ilsewise können auch Monoepoxidverbindungen wie Glycidylester von Monocarbonsäuren, insbesondere solche der sogenannten KOCH-Säuren sowie 2-Ethylhexylglycidylether verwendet werden. Die
5 Umsetzung erfolgt bei 90 bis 130°C bis zu einem Epoxidwert von praktisch 0.

- Gegebenenfalls können die eingesetzten Di- oder Polyepoxidharze vor der Umsetzung durch Reaktion mit
10 Mono-oder Polycarboxylverbindungen teilweise defunktionalisiert oder verlängert werden.

- Als Monocarboxylverbindungen können die natürlichen und synthetischen Fettsäuren oder Halbester von Dicarbonsäuren mit aliphatischen Monoalkoholen oder Hydroxyalkyloxazolidinen eingesetzt werden.
15

- Als Polycarboxylverbindungen werden bevorzugt längerket-
tige Dicarbonsäuren, wie dimere Fettsäuren oder Carboxyl-
20 gruppen tragende, weitgehend lineare Polyester verwendet. Eine weitere Gruppe von Polycarboxylverbindungen sind Addukte von Maleinsäureanhydrid an längerkettige Polyenverbindungen, z. B. Butadienpolymere, wobei die Anhydridgruppen durch Umsetzung mit Monoalkoholen
25 geöffnet werden.

- Die Umsetzung der Carboxylverbindung mit dem Diepoxidharz kann vor der Umsetzung mit dem in Stufe (2) erhaltenen Zwischenprodukt erfolgen, wobei die Reaktion bei 100
30 bis 120°C, gegebenenfalls in Gegenwart von basischen Katalysatoren, bis zu einer Säurezahl von weniger als 3 mg KOH/g geführt wird.

- Die Umsetzung mit der Carboxylverbindung kann aber
35 auch gleichzeitig mit der letzten Verfahrensstufe

- 1 erfolgen. Das Vorprodukt gemäß Stufe (2), die Carboxyl-
verbindung und das Diepoxidharz werden dabei bei 90 bis
120°C bis zu einem Epoxidwert von praktisch 0 reagiert.
- 5 Bei der Formulierung der Ansätze ist darauf zu achten,
daß die Endprodukte die erforderliche Basizität auf-
weisen, um eine ausreichende Stabilität der wäßrigen
Lösung des Bindemittels zu gewährleisten. Die Einführung
dieser vorzugsweise auf tertiären Aminogruppen beruhen-
10 den Basizität, entsprechend einer Aminzahl von mindestens
30 mg KOH/g, kann einerseits durch Verwendung von
primär-tertiären Diaminen bei der Aminoalkylierung oder
andererseits durch Einsatz von entsprechenden Aminen
als Blockierungsmittel für die Halblockierung der
15 Diisocyanate erfolgen.

Zur Erzielung der Wasserverdünnbarkeit werden die basi-
schen Gruppen des Reaktionsproduktes mit Säuren, vorzugs-
weise mit Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure parti-
20 ell oder vollständig neutralisiert. Für eine praxisge-
rechte Verdünnbarkeit genügt dafür üblicherweise eine
Neutralisation von 20 - 60 % der basischen Gruppen oder
eine Menge von ca. 20 bis 60 Millimol Säure pro 100 g
Festharz. Die Bindemittel werden dann mit deionisiertem
25 Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt; gegeb-
enfalls werden sie vor der Neutralisation oder vor der
Verdünnung oder im teilverdünnten Zustand mit Vernetzungs-
katalysatoren, Pigmenten, Füllstoffen und anderen Zusatzstof-
fen zu pigmentierten Lacken verarbeitet.

30

Die Formulierung solcher Lacke sowie deren Verarbeitung
im Elektrotauchlackierverfahren sind dem Fachmann bekannt
und in der Literatur beschrieben. Die Härtung der abgeschie-
denen Überzüge erfolgt beim Einsatz als Grundierung bei
35 Temperaturen zwischen 150 und 170 Grad C während 10 bis 30

1 Minuten. Sofern die Bindemittel nicht in ausreichendem
Maße selbstvernetzende Strukturen aufweisen, können
auch zusätzliche Vernetzungsmittel, wie blockierte
Isocyanate oder Aminoharze bzw. Phenolharze, mitverwen-
5 det werden. Die Produkte können bei entsprechender
Formulierung auch durch andere Verfahren, wie Tauchen,
Walzen oder Spritzen aufgebracht werden. Gegebenenfalls
können die Bindemittel auch in organischen Lösungsmit-
teln verarbeitet werden.

10

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung,
ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken. Alle Angaben
in Teilen oder Prozentsätzen beziehen sich, sofern nicht
anderes angegeben ist, auf Gewichtseinheiten.

15

Beispiel 1: In einem geeigneten Reaktionsgefäß, werden
228 Tle Bisphenol A (1 Mol) mit 260 Tlen Diethylamino-
propylamin (2 Mol) und 66 Tlen Paraformaldehyd, 91 % (2
Mol) in Gegenwart von 131 Tlen Toluol als Azeotropschlepp-
20 mittel bis zur Abtrennung von 42 Tlen Reaktionswasser
umgesetzt. Nach Kühlen auf 30°C werden innerhalb 45
Minuten 608 Tle (2,0 Mol) eines mit 2-Ethylhexanol
halbblockierten Toluyldiisocyanats zugegeben. Sobald
ein NCO-Wert von praktisch 0 erreicht ist, wird das
25 Produkt in 152 Tlen Diethylenglykoldimethylether gelöst.

1400 Tle dieser Lösung werden bei 70 bis 75°C mit 132
Tlen Paraformaldehyd 91%ig (4,0 Mol) so lange umgesetzt
bis der Wert für den Gehalt an freiem Formaldehyd
30 praktisch konstant bleibt. Der Ansatz wird dann mit 190
Tlen eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A
(Epoxidäquivalentgewicht ca. 190), 186 Tlen 2-Ethylhexyl-
glycidylether und 300 Tlen Methoxypropanol versetzt und
bei 90°C reagiert bis der Epoxidwert auf 0 gefallen
35 ist. Das Produkt wird mit Methoxypropanol auf einen
Festkörpergehalt von 65 % verdünnt. Nach Zugabe von

- 1 0,6 % (bezogen auf Metall) Dibutylzinndilaurat und 20
mMol Ameisensäure pro 100 g Festharz wird ein 15%iger
wässriger Klarlack hergestellt. Dieser ergibt, kathodisch
abgeschieden und bei 170°C 20 Minuten eingebrannt,
5 einen harten, gegenüber 200 Doppelhüben mit Methylethyl-
keton beständigen Film.

- Beispiel 2: 1400 Tle der gemäß Beispiel 1, 1. Absatz
erhaltenen Lösung werden mit 116 Tlen Paraformaldehyd,
10 91 % (3,5 Mol) 4 Stunden bei 70 bis 75°C reagiert.
Anschließend werden dem Ansatz 1100 Tle einer 70%igen
Lösung eines Epoxidharzes (Basis Bisphenol A, Epoxid-
äquivalentgewicht ca. 480) in Methoxypropanol, 550
Tle (2,2 Mol) eines Glycidylesters einer C₉-C₁₁-tert.
15 Monocarbonsäure und 116 Tle (0,2 Mol) einer dimeren
Fettsäure (Säurezahl 186 - 194 mg KOH/g; Viskosität
3900 mPa.s/25°C; Dimergehalt mind. 75 %; Trimergehalt
mind. 20 %) zugegeben und die Reaktion bei 90 bis
95°C weitergeführt, bis alle Epoxidgruppen verbraucht
20 sind. Das Reaktionsprodukt wird mit Methoxypropanol auf
einen Festkörpergehalt von 60 % verdünnt.

- Nach Zugabe von 20 mMol Ameisensäure pro 100 g Festharz
und 0,6 % (bezogen auf Metall) Dibutylzinndilaurat
25 wird das Harz mit deionisiertem Wasser versetzt bis
ein Festkörpergehalt von 15 % erreicht ist.

- Aus diesem Klarlack werden zinkphosphatierte Stahlbleche
katodisch beschichtet und die abgeschiedenen Filme
30 20 Minuten bei 160°C eingebrannt. Es resultieren
harte Filme, welche eine Methylethylketonfestigkeit
von mindestens 150 Doppelhüben aufweisen.

1 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren selbstvernetzenden Lackbindemitteln auf der Basis von Epoxidharz-Phenol-Reaktionsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man Umsetzungsprodukte von halbblockierten Diisocyanaten und mindestens eine NH-Gruppe aufweisenden Aminoalkylierungsprodukten von Phenolen bei 50 bis 90°C mit Formaldehyd und anschließend mit Monoepoxidverbindungen und/oder mit gegebenenfalls durch Mono- oder Polycarboxylverbindungen teilweise defunktionalisierten Di- und/oder Polyepoxidverbindungen umsetzt, wobei die maximal eingesetzte Menge an Formaldehyd der Zahl der formaldehydreaktiven Stellen des Phenols bzw. der Harnstoffgruppierungen entspricht, maximal eine der Summe der phenolischen Hydroxylgruppen und der durch die Formaldehydreaktion entstandenen Methylolgruppen äquivalente Menge an Epoxydgruppen zum Einsatz kommt und der Anteil an basischen Gruppierungen, vorzugsweise tertiären Aminogruppen einer Aminzahl von mindestens 30 mg KOH/g entspricht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 20 bis 100 % der im modifizierten Aminoalkylierungsprodukt vorhandenen aktiven Wasserstoffatome mit Formaldehyd, vorzugsweise einem Paraformaldehyd, umgesetzt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des modifizierten Aminoalkylierungsproduktes in Gegenwart von Lösungsmitteln, vorzugsweise von Glykolethern bei 65 bis 80°C erfolgt.

1 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit den Epoxid-
verbindungen bei 90 bis 130°C bis zu einem Epoxid-
wert von praktisch 0 erfolgt.

5 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Epoxidharze vor oder während
der Umsetzung mit dem Phenolkörper mit Mono- und/oder
Dicarboxylverbindungen modifiziert werden.

10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die basischen Gruppen durch den Ein-
satz von Diaminen, vorzugsweise von primär-tertiär
Diaminen, bei der Aminoalkylierung und/oder durch den
15 Einsatz von Alkanolaminen als Blockierungsmittel für
die Isocyanatverbindung in das Bindemittel einführt.

7. Kathodisch abscheidbare Lackbindemittel hergestellt nach
den Ansprüchen 1 bis 6.

20 8. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 hergestellten
Bindemittel zur Formulierung von kathodisch abscheid-
baren Elektrotauchlacken.

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0227975

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 6900

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	FR-A-2 333 838 (BASE) * Ansprüche 1, 18 *	1	C 09 D 5/44 C 08 G 14/06 C 08 G 18/54
A	DE-A-2 755 907 (BASE) * Patentansprüche *	1	
A	FR-A-2 324 697 (BASE) * Patentansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 D C 08 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-04-1987	Prüfer GIRARD Y.A.
<div><div><p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p><p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p><p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p><p>A : technologischer Hintergrund</p><p>O : nichtschrittliche Offenbarung</p><p>P : Zwischenliteratur</p><p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p></div><div><p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p><p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p><p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p></div></div>			

EPA Form 1503 03 82